

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/059721 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/56, 23/29
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016632
- (22) 国際出願日: 2003年12月24日 (24.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-374735  
2002年12月25日 (25.12.2002) JP

芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 雅洋 (KUBO, Masahiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区 芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 北城 栄 (KITAJO, Sakae) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区 芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 松井 孝二 (MATSUI, Koji) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区 芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 五十嵐 一雅 (IGARASHI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府 茨木市 下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 野呂 弘司 (NORO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府 茨木市 下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府 茨木市 下穂積一丁目1番2号 Osaka (JP). 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区 芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区 赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (国内): CN, US.

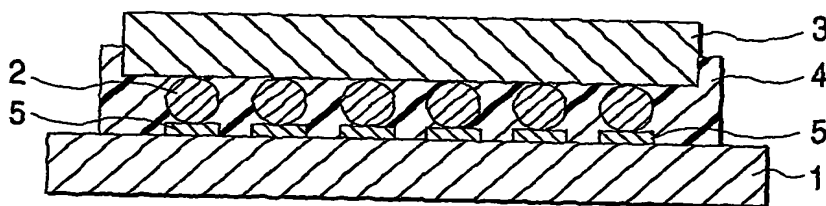
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

- (72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊山 一郎 (HAZEYAMA, Ichiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRONIC COMPONENT UNIT

(54) 発明の名称: 電子部品装置



(57) Abstract: An electronic component unit capable of being repaired even it has an electrical connection trouble after under-filled once. The electronic component unit comprises a semiconductor element (flip-chip) (3) mounted on a wiring circuit board (1) with a connecting electrode unit (joint ball) (2) provided on the semiconductor element

(flip-chip) (3) kept facing a circuit electrode (5) provided on the wiring circuit board (1). The gap between the wiring circuit board (1) and the semiconductor element (flip-chip) (3) is resin-sealed by a sealing resin layer (4) consisting of a liquid epoxy resin composition containing the following components (A)-(C), as well as the following component (D). (A) Liquid epoxy resin. (B) Curing agent. (C) Fluorine aromatic diamine compound containing N, N, N', N' -4 substitution. (D) Carboxylic acid vinyl ether additive.

(57) 要約: 本発明の課題は、一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーが可能となる電子部品装置を提供する。本発明は、半導体素子(フリップチップ)(3)に設けられた接続用電極部(ジョイントボール)(2)と配線回路基板(1)に設けられた回路電極(5)を対向させた状態で上記配線回路基板(1)上に半導体素子(フリップチップ)(3)が搭載された電子部品装置である。そして、上記配線回路基板(1)と半導体素子(フリップチップ)(3)との空隙が、下記の(A)~(C)成分とともに下記の(D)成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層(4)によって樹脂封止されている。(A)液状エポキシ樹脂。(B)硬化剤。(C)N,N,N',N'-4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。(D)カルボン酸ビニルエーテル付加物。

## 明 細 書

### 電子部品装置

#### <技術分野>

本発明は、接続用電極部（バンプ）を介して半導体素子と回路基板の対向する電極間を電氣的に接続するフリップチップ接続での電子部品装置において、優れた接続信頼性を備えるとともに、良好なリペアー性をも備えた電子部品装置に関するものである。

#### <背景技術>

近年、半導体素子フリップチップ等のベアチップによるダイレクトチップアタッチ方式が注目されている。このフリップチップ方式の接続工法では、チップ側に高融点半田バンプを形成して、セラミックス回路基板側の半田との金属間接合を行う「C4技術」が著名である。

ところが、セラミックス回路基板に代えてガラス・エポキシ樹脂製プリント回路基板等の樹脂系基板を用いた場合には、チップと樹脂系基板との熱膨張係数の違いに起因した半田バンプ接合部が破壊され、接続信頼性が充分ではなくなる等の問題を有している。このような問題の対策として、半導体素子と樹脂系回路基板との空隙を、例えば、液状樹脂組成物を用い封止することにより熱応力を分散させて信頼性を向上させる技術、いわゆるアンダーフィルを行うことが一般的になっている。

#### <発明の開示>

しかしながら、上記アンダーフィルに用いる液状樹脂組成物としては、一般的にエポキシ樹脂等を主成分とした熱硬化性樹脂組成物を用いるため、加熱して硬化させた後は、溶融しない、接着力が高い、分解しない、溶剤に不溶である等の点から容易にリペアーができないという問題があった。したがって、一度アンダ

ーフイルを行えば、例えば、電氣的接続に不具合のある電子部品装置はスクラップにされてしまい、廃棄せざるを得ないという問題が生じる。このことは、近年、地球環境保全に向けてリサイクル性が要求される中、廃棄物を出すことは極力さける必要があり、アンダーフィル後であってもリペアーを可能にすることのできることを要求されている。

一方、従来の半田バンプを用いたフリップチップ方式における液状材料の充填方法では、まずフリップチップを配線回路基板に実装し半田熔融工程による金属接合を形成した後、半導体素子と配線回路基板との空隙に毛細管効果により液状樹脂材料を注入する方法を採っている。しかしながら、上記半導体装置の製造方法では多くの製造プロセスを経由するため生産性が低いという問題点がある。

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーが可能となる電子部品装置の提供をその目的とする。

さらに、本発明では、半田バンプ等の金属結合形成を必要とする半導体装置の製造において、半導体素子もしくは配線回路基板電極表面に存在する金属酸化膜あるいは酸化防止膜除去機能を有する熱硬化性樹脂組成物を先塗布してフリップチップの搭載を可能にする生産性に優れたエポキシ樹脂組成物を用いた半導体装置の提供をもうひとつの目的とする。

上記の目的を達成するため、本発明の電子部品装置は、半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載され、上記回路基板と半導体素子との空隙が封止樹脂層によって封止されてなる電子部品装置であって、上記封止樹脂層が下記の (A) ～ (C) 成分とともに下記の (D) 成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物によって形成されてなるという構成をとる。

(A) 液状エポキシ樹脂。

(B) 硬化剤。

(C) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

(D) カルボン酸ビニルエーテル付加物。

すなわち、本発明者らは、上記目的を達成するために、回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するためのアンダーフィル材料であるエポキシ樹脂組成物について研究を重ねた。その結果、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 硬化剤および(C) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物を主成分とする液状エポキシ樹脂組成物に、(D) カルボン酸ビニルエーテル付加物を用いると、上記酸化防止膜除去機能を有する熱硬化性樹脂を介在させ半導体素子の配線回路基板搭載に半田溶融を行うことにより、上記配線回路基板と半導体素子との空隙の封止と金属接合が形成されるため、従来、フラックスを用いて半導体素子バンプと配線回路基板電極とを金属接続した後に、上記空隙に封止樹脂を注入するという煩雑な工程と比べて、上記配線回路基板と半導体素子との樹脂封止および金属接続の工程が簡易となり、製造工程時間の大幅な短縮化が図れることを見出した。

しかも、液状エポキシ樹脂組成物が硬化した後、このエポキシ樹脂組成物の硬化体が特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生起し、結果、封止樹脂である硬化体の皮膜強度の低下や接着力の低下が起こり硬化体の機械的剥離が可能となり、半導体素子（フリップチップ）のリペアーが可能となることを見出し本発明に到達した。上記含フッ素芳香族ジアミンは、トリフルオロメチル置換基またはフッ素置換基により硬化体の溶解性パラメーター〔Solubility Parameter (S P)〕値を低下させるため、特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生起しやすいが、さらに本発明では、N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物とすることで、一層の溶媒和と膨潤性を高めたため、上記のようにリペアーが可能となることを突き止めたのである。

#### <図面の簡単な説明>

図 1 は、本発明の電子部品装置を示す断面図である。

図 2 は、上記電子部品装置の製造工程を示す断面図である。

図 3 は、上記電子部品装置の製造工程を示す断面図である。

なお、図中の符号は以下のとおりである。

1 : 配線回路基板、

- 2：接続用電極部（ジョイントボール）、
- 3：半導体素子、
- 4：封止樹脂層、
- 5：回路電極、
- 10：液状エポキシ樹脂組成物。

#### <発明を実施するための最良の形態>

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

本発明の電子部品装置は、図1に示すように、半導体素子（フリップチップ）3に設けられた接続用電極部（ジョイントボール）2と配線回路基板1に設けられた回路電極5を対向させた状態で、配線回路基板1上に半導体素子（フリップチップ）3が搭載されている。そして、上記配線回路基板1と半導体素子（フリップチップ）3との空隙が液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層4によって樹脂封止されている。

なお、上記配線回路基板1と半導体素子3とを電氣的に接続する上記複数の接続用電極部2は、予め配線回路基板1面に配設されていてもよいし、半導体素子3面に配設されていてもよい。さらには、予め配線回路基板1面に半導体素子3面の双方にそれぞれ配設されていてもよい。

上記複数の接続用電極部2の材質としては、特に限定するものではないが、例えば、半田による低融点および高融点バンプ、錫バンプ、銀－錫バンプ、銀－錫－銅バンプ等があげられ、また配線回路基板1上の電極部である回路電極5が上記材質からなるものに対しては、金バンプ、銅バンプ等であってもよい。

また、上記配線回路基板1の材質としては、特に限定するものではないが、大別してセラミック基板、プラスチック基板があり、上記プラスチック基板としては、例えば、エポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、ポリイミド基板等があげられる。そして、本発明に用いられる液状エポキシ樹脂組成物は、プラスチック基板と、低融点半田による接続用電極部等の組み合わせのように耐熱性の問題で接合温度を高温に設定することができないような場合においても特に限定

されることなく好適に用いられる。

なお、上記電子部品装置では、半導体素子 3 に設けられた接続用電極部 2 がバンプ形状に形成されているが特にこの形状に限定するものではなく、配線回路基板 1 に設けられた回路電極 5 がバンプ形状に設けられていてもよい。

上記封止樹脂層 4 形成材料である液状エポキシ樹脂組成物は、液状エポキシ樹脂（A 成分）と、硬化剤（B 成分）と、N，N，N'，N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C 成分）とともに、カルボン酸ビニルエーテル付加物（D 成分）を配合して得られるものである。なお、本発明での液状エポキシ樹脂組成物において、液状とは 25℃ で流動性を示す液状のことをいう。すなわち、25℃ で粘度が 0.01 mPa・s ~ 10000 Pa・s の範囲のものをいう。上記粘度の測定は、EMD 型回転粘度計を用いて行うことができる。

上記液状エポキシ樹脂（A 成分）としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有する液状エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、水添ビスフェノール A 型、ビスフェノール AF 型、フェノールノボラック型等の各種液状エポキシ樹脂およびその誘導体、多価アルコールとエピクロロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂およびその誘導体、グリシジルアミン型、ヒダントイン型、アミノフェノール型、アニリン型、トリイジン型等の各種グリシジル型液状エポキシ樹脂およびその誘導体（実用プラスチック辞典編集委員会編、「実用プラスチック辞典材料編」、初版第 3 刷、1996 年 4 月 20 日発行、第 211 ページ～第 225 ページにかけて記載；その内容はここに参考として取り込まれる。）およびこれら上記液状エポキシ樹脂と各種グリシジル型固形エポキシ樹脂の液状混合物等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

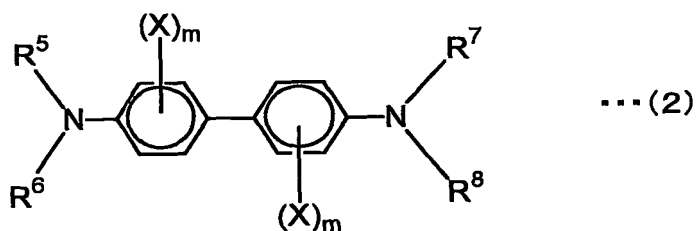
上記硬化剤（B 成分）としては、上記液状エポキシ樹脂（A 成分）を硬化できるものであれば特に限定するものではないが、芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが好ましく、さらに含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤し易くなる観点からより好ましい。

上記芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-トルエンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノメシチレン等の芳香族1核体ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン等の芳香族2核体ジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族3核体ジアミン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル等の芳香族4核体ジアミン等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における含フッ素芳香族ジアミンとしては、1級のアミノ基を有するフッ素置換芳香族ジアミンであれば特に限定されるものではなく、例えば、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェ

ニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス [2-(4-カルボキシフェニル) ヘキサフルオロイソプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [2-(4-アミノフェノキシフェニル) ヘキサフルオロイソプロピル] ジフェニルエーテル等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方としては、下記の一般式(2)で表されるフッ素置換またはフッ化アルキル置換ジアミノビフェニルを用いることが、室温でのポットライフが長くなるということから好適に用いられる。



[式(2)中、Xはフッ素および/または $C_nF_{2n+1}$  (nは1~10の正数である。)である。2つのmは異なっても同じでもよく、1~4の整数である。 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素である。]

上記式(2)において、 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素でなければならない。上記一価の有機基としては、例えば、 $-C_nH_{2n+1}$  (nは1~10の正数である。)で示される飽和アルキル基、アリール基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-OC_nH_{2n+1}$ で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-R^9$  ( $R^9$ はアリール基である。)で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、 $R^5 \sim R^8$ は上記条件を満たしていれば互いに同じであっても異なってもよい。上記アリール基は、特に限定されないが、具体的にはフェニル基 ( $C_6H_5-$ )、トリル基 ( $CH_3C_6H_5-$ )、キシリル基 ( $(CH_3)_2C_6H_5-$ )、ビフェニル基 ( $C_6H_5C_6H_4-$ )、ナフチル基 ( $C_{10}H_7-$ )、アン



トリル基 ( $C_{14}H_9-$ )、フェナントリル基 ( $C_{14}H_9-$ ) などがある。

なかでも、本発明においては、上記含フッ素芳香族ジアミンとして、最も活性水素当量が小さい、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いることが、配合量を少なくすることができ、一液無溶剤エポキシ樹脂組成物の粘度を低減できるという観点から好ましい。

本発明において、液状エポキシ樹脂 (A成分) と硬化剤 (B成分) との配合割合は、上記液状エポキシ樹脂 (A成分) のエポキシ基 1 個に対して、上記硬化剤 (B成分) の活性水素の個数を 0.4 ~ 1.6 個の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは 0.6 ~ 1.2 個の範囲である。すなわち、エポキシ基 1 個に対して活性水素の個数が 1.6 を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ、また、0.4 未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体のガラス転移温度が低下する傾向がみられる。

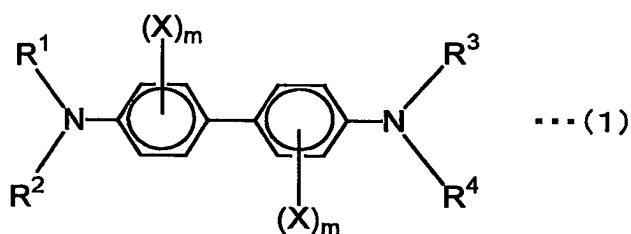
一方、本発明では、液状エポキシ樹脂 (A成分)、特にその中でも多官能脂肪族液状エポキシ樹脂を用いる場合、上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂とを予備反応させプレポリマーとすることにより、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂等に含有する低沸点化合物の蒸発・揮発に起因したボイドの発生の可能性を低減することができる。

上記プレポリマーは、例えば、含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する多官能脂肪族液状エポキシ化合物とを反応させることにより得られる。一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60 ~ 120 °C 程度に加熱して所定の分子量になるまで反応を行い、プレポリマーを作製する。このプレポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量で 400 ~ 5000 程度となるまで反応させたプレポリマーとすることが好ましく、このようなプレポリマーとすることにより揮発性の低沸点の低分子量化合物の蒸発・揮発に起因するアンダーフィル封止樹脂層のボイド発生を防止することができる。

上記多官能脂肪族液状エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタン

ジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の脂肪族ジオールやトリオール、または脂肪族多官能アルコールの多官能グリシジルエーテル等があげられる。

上記液状エポキシ樹脂（A成分）および硬化剤（B成分）とともに用いられるN, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）は、具体的には、下記の一般式（1）で表されるものであり、例えば、前記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物とを反応させることにより得られる。



〔式（1）中、Xはフッ素および／または $C_nF_{2n+1}$ （nは1～10の正数である。）である。2つのmは異なっても同じでもよく、それぞれ1～4の整数である。 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なっているもよい。〕

上記式（1）において、 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、例えば、 $-C_nH_{2n+1}$ （nは1～10の正数である。）で示される飽和アルキル基、アリール基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-OC_nH_{2n+1}$ で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-R^9$ （ $R^9$ はアリール基である。）で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同じであっても異なっているもよい。上記アリール基は、特に限定されないが、具体的にはフェニル基（ $C_6H_5-$ ）、トリル基（ $CH_3C_6H_5-$ ）、キシリル基（ $(CH_3)_2C_6H_5-$ ）、ビフェニル基（ $C_6H_5-C_6H_5-$ ）等があげられる。

H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—)、ナフチル基 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>—)、アントリル基 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>—)、フェナントリル基 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>—) などがある。

上記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応は、一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加温してエポキシ基が消費されるまで反応を行えばよく、この反応によって上記一般式(1)で表されるように4置換体化合物が得られる。

上記モノエポキシ化合物として、1分子中に1個のエポキシ基を含有するエポキシ化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド、 $\alpha$ -ピネンオキサイド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

上記N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物(C成分)の配合割合は、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～70重量%の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは30～60重量%、特に好ましくは20～40重量%に設定することである。すなわち、10重量%未満では、迅速な膨潤性によるリペアーが発現できにくくなり、一方、70重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の強度が不足して、温度サイクルに耐え得るだけの機械的強度を保てなくなる傾向がみられるからである。

本発明では、硬化時間の短縮のために公知の各種硬化促進剤を用いることができる。具体的には、1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のリン系硬化促進剤、サリチル酸等の酸性触媒、銅アセチルアセトナー

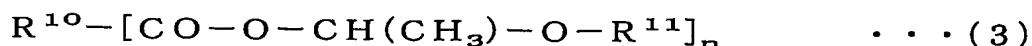
ト、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

特に、本発明においては上記硬化促進剤としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩類や、銅アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸を用いることが、液状エポキシ樹脂組成物の安定性を損なわないため好ましい。

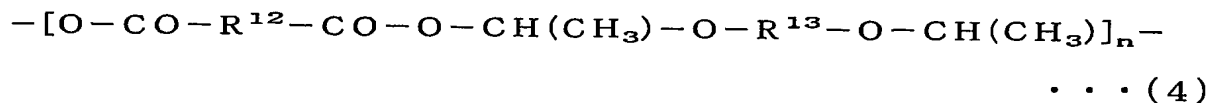
上記硬化促進剤の配合量は、特に限定するものではないが、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）およびN，N，N'，N'－4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）との混合物に対して、所望の硬化速度が得られる割合となるように適宜設定することが好ましい。例えば、硬化速度の指標として、熱盤でゲル化時間を計測しながら容易にその使用量を決定することができる。その一例として、液状エポキシ樹脂組成物全体中の0.01～3重量%の範囲に設定することが好ましい。

上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）およびN，N，N'，N'－4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）とともに用いられるフラックス成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物（D成分）としては、有機カルボン酸とビニルエーテル化合物からなる、下記の一般式（3）で表されるカルボン酸モノビニルエーテル付加物や、下記の一般式（4）で表される多価カルボン酸多価ビニルエーテル付加物等があげられ、これら構造を有するものであれば特に限定するものではない。例えば、上記有機カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、o，m，p－トルイル酸、o，m，p－クロロ安息香酸、o，m，p－ブromo安息香酸、o，m，p－ニトロ安息香酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イタコン酸、アクリル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、イソシアヌル酸、カルボキシル基含有ポリブタジエン等の多価カルボン酸等があげら

れる。また、上記ビニルエーテル化合物としては、ブチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、アリル基等の1価以上の有機基を有するビニルエーテル化合物類があげられる。このような構造式の化合物を用いることによりフラックス活性剤であるD成分は、半導体実装プロセス中においてフラックス効果を発揮した後、エポキシ樹脂組成物と反応しうるためフラックス成分と硬化剤としての機能を兼ね備えた材料として好適に用いられるのである。



〔式(3)中、 $R^{10}$ は1価以上の有機基で、 $R^{11}$ は1価以上の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 $n$ は正の整数であり、好ましくは、1～4の正の整数である。〕



〔式(4)中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は2価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 $n$ は正の整数であり、好ましくは、1～4の正の整数である。〕

特に好ましくは、エポキシ樹脂と3次元架橋構造をとるという点から、有機カルボン酸としてアジピン酸を用い、ビニルエーテル化合物としてシクロヘキシル基を有するビニルエーテル化合物を用いて得られるアジピン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物や、マレイン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物等があげられる。

上記フラックス成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物(D成分)の含有割合は、半田接続性、耐熱性、耐湿信頼性の観点から、有機成分の全量に対して0.1～20重量%の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1.0～10重量%の範囲に設定することである。

すなわち、0.1重量%未満では、フラックス活性が不足する傾向がみられ、20重量%を超えると、硬化体のガラス転移温度が低下する傾向がみられるからである。

また、急速なフラックス活性が不足する傾向が見られないことから、0.5重量%以上が好ましく、硬化体のガラス転移温度がやや低下する傾向が見られないことから、15重量%以下が好ましい。

本発明では、半導体素子フリップチップの bumps 電極部と配線回路基板の電極部の金属接合に不具合の生じない範囲内で、無機質充填剤を加えることもできる。このような無機質充填剤としては、合成シリカや溶融シリカ等のシリカ粉末、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、マグネシア、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の各種粉末があげられる。上記無機質充填剤のなかでも、特に球状シリカ粉末を用いることが液状エポキシ樹脂組成物の粘度低減の効果が大きく好ましい。そして、上記無機質充填剤としては、最大粒子径が $24\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。さらに、上記最大粒子径とともに、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく用いられ、特に平均粒子径が $1\sim 8\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。なお、上記最大粒子径および平均粒子径は、例えば、レーザー回析散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

上記無機質充填剤の配合量は、液状エポキシ樹脂組成物全体の10～80重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは40～70重量%である。すなわち、配合量が10重量%未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の線膨張係数の低減への効果が少なくなる傾向がみられ、また80重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられるからである。

なお、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、上記液状エポキシ樹脂(A成分)、硬化剤(B成分)、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物(C成分)、カルボン酸ビニルエーテル付加物(D成分)および硬化促進剤や無機質充填剤以外に、被着体との接着促進や各種無機質充填剤との界面接着強化等を目的として、シランカップリング剤を併用することもできる。上記シランカップリン

グ剤としては、特に限定するものではなく、例えば、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

さらに、上記各成分以外に、粘度低下等を目的として、反応性希釈剤を適宜配合することもできるが、先に述べたように、この反応性希釈剤は揮発性の低沸点化合物を含むことがあるので、使用に際しては、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイド発生を引き起こす揮発性の蒸発性低沸点化合物を予め除去して使用することが好ましい。また、反応性希釈剤自体が揮発性である場合には、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイドが発生し易いので、このような反応性希釈剤は使用を制限することが好ましい。

上記反応性希釈剤としては、例えば、*n*-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、*p*-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド、 $\alpha$ -ピネンオキサイド、3級カルボン酸のグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールのグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールのグリシジルエーテル、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と重合脂肪酸との部分付加物、重合脂肪酸のポリグリシジルエーテル、ブタンジオールのジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

さらに、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、上記各成分以外に、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤や難燃助剤、シリ

コーン等の低応力化剤、着色剤等を、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で適宜配合することができる。

本発明における液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、前記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、無機質充填剤（C成分）、N，N，N'，N'－4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）および必要に応じて硬化促進剤等の各成分を所定量配合し、これを3本ロールやホモミキサー等の高剪断力下で混合，分散し、場合により減圧下で脱泡することにより目的とする一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

本発明の電子部品装置は、配線回路基板上に、複数の接続用電極部を介して半導体素子が搭載され、上記配線回路基板と半導体素子との間の空隙が、上記液状エポキシ樹脂組成物を用いてなる封止樹脂層によって封止されてなるものである。上記封止樹脂層は、上記配線回路基板と半導体素子との間に上記液状エポキシ樹脂組成物を介在させこれを熔融した後、硬化させることにより形成することができる。このような本発明の電子部品装置の製造方法の態様の一例を図面に基づき順を追って説明する。

すなわち、本発明の液状エポキシ樹脂組成物を用いた半導体素子（フリップチップ）と配線回路基板との空隙の樹脂封止は、例えば、次のようにして行われる。まず、図2に示すように、回路電極5が設けられた配線回路基板1上に、本発明の液状エポキシ樹脂組成物10を載置する。ついで、図3に示すように、上記液状エポキシ樹脂組成物10上の所定位置に、複数の球状の接続用電極部（ジョイントボール）2が設けられた半導体素子3を載置し、上記液状エポキシ樹脂組成物10を加熱ステージ上で熔融して低粘度化し、上記半導体素子3の接続用電極部2が上記状態となった液状エポキシ樹脂組成物10を押しつけ、配線回路基板1上の回路電極5と接続用電極部2が接触し、かつ、上記半導体素子3と上記配線回路基板1との間の空隙内に、上記低粘度状態の液状エポキシ樹脂組成物10を充填させる。その後、半田リフローによる金属接合を行った後、液状エポキシ樹脂組成物10を硬化させることにより上記空隙を封止して封止樹脂層4を形成



する。このとき、半田リフロー方式はリフロー炉を用いた接合方式であっても、チップ搭載と同時に半田融点以上にヒーター部分を加熱し半田溶融を行う接合方式であってもよい。このようにして、図1に示すように、半導体素子（フリップチップ）3に設けられた接続用電極部（ジョイントボール）2と配線回路基板1に設けられた回路電極5を対向させた状態で、配線回路基板1上に半導体素子3が搭載され、上記配線回路基板1と半導体素子3との空隙が液状エポキシ樹脂組成物10からなる封止樹脂層4によって樹脂封止された電子部品装置を製造するのである。

また、上記液状エポキシ樹脂組成物10の厚みおよび重量は、上記と同様、搭載される半導体素子3の大きさおよび半導体素子3に設けられた球状の接続用電極部2の大きさ、すなわち、半導体素子3と配線回路基板1との空隙を充填し封止することにより形成される封止樹脂層4の占める容積により適宜に設定される。

また、上記製造において、上記液状エポキシ樹脂組成物10を加熱して低粘度状態とする際の加熱温度としては、半導体素子3および配線回路基板1の耐熱性および接続用電極部2の融点、および、液状エポキシ樹脂組成物10の室温粘度、耐熱性等を考慮して適宜に設定されるものである。

このようにして得られる電子部品装置の、半導体素子（フリップチップ）3と配線回路基板1との空隙間距離は、一般に、30～300 $\mu$ m程度である。

このようにして得られた電子部品装置の樹脂封止部分のエポキシ樹脂組成物硬化体は、硬化した後においても、特定の有機溶剤によって膨潤して接着力が低下し、電子部品装置をリペアーすることができる。

上記特定の有機溶剤としては、ケトン系溶剤、グリコールジエーテル系溶剤、含窒素系溶剤等が好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

上記ケトン系溶剤としては、アセトフェノン、イソホロン、エチルー $n$ -ブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキシルケトン、ジ $n$ -プロピルケトン、メチルオキシド、メチルー $n$ -アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチルー $n$ -ヘプチルケトン、ホロン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて

用いられる。

上記グリコールジエーテル系溶剤としては、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。

上記含窒素系溶剤としては、N，N′-ジメチルホルムアミド、N，N′-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N′-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。

上記電子部品装置のリペアー方法としては、熱盤等を用いて、例えば、半導体素子（フリップチップ）または配線回路基板のリペアー該当部分を加熱して半導体素子を除去する。このときの加熱温度としては、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化体のガラス転移温度からさらに+約50℃以上の温度で加熱することで硬化体が凝集破壊または一方（半導体素子または配線回路基板）に接着した状態で、両者が容易に剥離できるようになる。その後、上記有機溶剤を直接塗布するかあるいは脱脂綿に上記有機溶剤をしみ込ませたものを配線回路基板のエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に室温で接触させた後、硬化体の膨潤を確認して残渣物を除去すれば配線回路基板を再利用することができる。一方、液状エポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣が接着した半導体素子（フリップチップ）は、所定の容器にとった上記有機溶剤中に室温で浸漬し、硬化体を膨潤させて除去することにより半導体素子（フリップチップ）を再利用することができる。

または、長時間にわたる処理を必要とするものの、上記配線回路基板のリペアー該当部分全体に、上記有機溶剤を直接塗布するかまたは脱脂綿に有機溶剤をしみ込ませたものを被覆して、半導体素子の端部から徐々に有機溶剤を浸透させることにより硬化体を膨潤させて硬化体の強度と接着力を低下させた後、半導体素子を配線回路基板から取り外すこともできる。

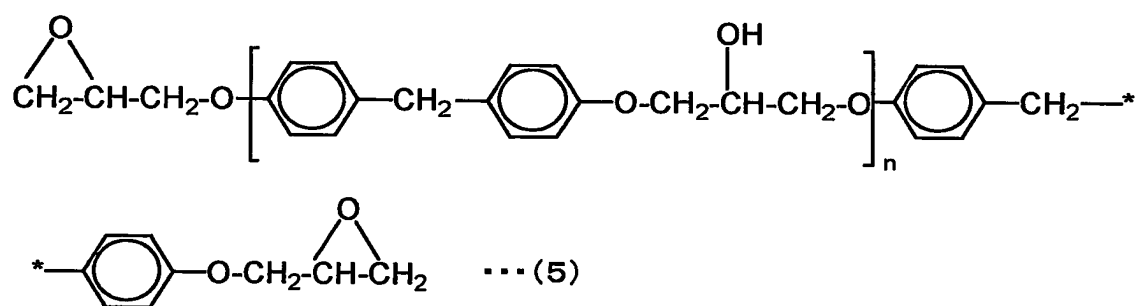
### < 实施例 >

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

まず、下記に示す各成分を準備した。

〔液状エポキシ樹脂 a〕

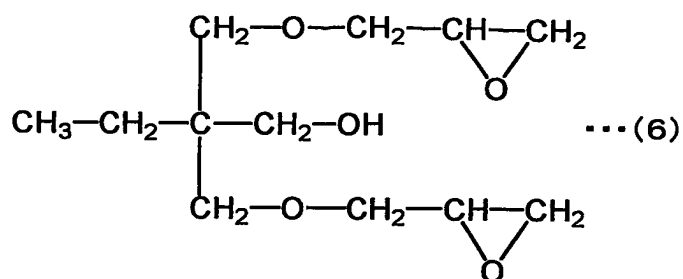
下記の構造式（５）で表されるエポキシ樹脂。



〔式（５）中、 $n$ は０以上の正数（好ましくは０～３００の正の数であり、さらに好ましくは、０～１０の正の数である）。純度９９％、粘度２２ｄＰａ・ｓ（２５℃）、エポキシ当量１６５ｇ／ｅｑ〕

〔液状エポキシ樹脂 b〕

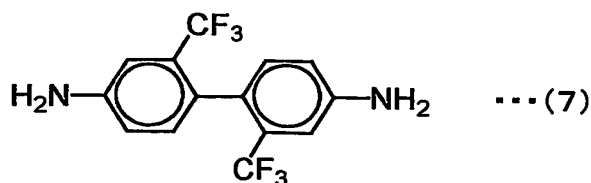
下記の構造式（６）で表される多官能エポキシ化合物。



[式(6)中、粘度 $0.6\text{ dPa}\cdot\text{s}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ )、エポキシ当量 $125\text{ g/eq}$ ]

〔硬化剤 a〕

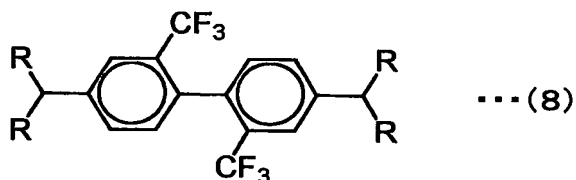
下記の構造式（7）で表される含フッ素芳香族ジアミン。



〔式（7）中、融点 182℃、活性水素当量 80 g / e q〕

〔硬化剤 b〕

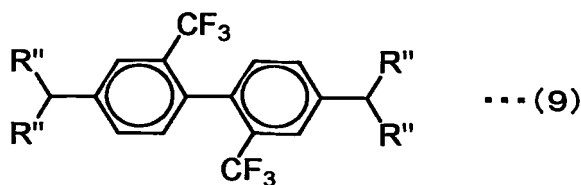
上記構造式（7）で表される 2, 2' -ジトリフルオロメチル-4, 4' -ジアミノビフェニルを 1 モル、ブチルグリシジルエーテルを 0.5 モルの割合で反応容器に仕込み、200℃にて反応させることにより得られた下記の構造式（8）で表される含フッ素芳香族ジアミン誘導体。



〔式（8）中、4 個の R は平均で 3.5 個が水素、平均で 0.5 個が  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  である。また平均活性水素当量 110 g / e q である。〕

〔N, N, N', N' -4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物〕

下記の構造式（9）で表される N, N, N', N' -4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。



〔式（９）中、 $R''$  は  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  である。〕

〔プレポリマー a〕

上記構造式（７）で表される含フッ素芳香族ジアミンの活性水素１当量（８０ｇ）に対して、上記構造式（５）で表される多官能エポキシ樹脂０．５当量（８２．５ｇ）を１５０℃にて１５分間反応させて冷却したことにより得られた、水飴状の粘稠液体であるプレポリマー a（活性水素当量３２５）。

〔プレポリマー b〕

上記構造式（８）で表される含フッ素芳香族ジアミン誘導体１モルと、上記構造式（６）で表される多官能エポキシ樹脂４モルとを反応容器に仕込み、１００℃にて１０分間反応させることにより得られた、プレポリマー b（粘度１０ dPa・s、重量平均分子量５６０）。

〔無機質充填剤〕

球状シリカ粒子（最大粒子径１２ μm、平均粒子径４ μm、比表面積３．０ m<sup>2</sup>/g）。

〔カルボン酸ビニルエーテル付加物 a〕

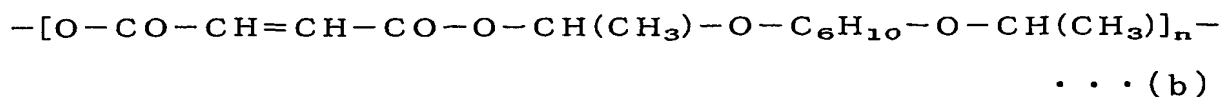
下記の構造式（a）で表される構造単位を主要成分とするアジピン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物（酸当量２７３ g/mol、粘度２６ dPa・s、重量平均分子量２０５０、数平均分子量１４０５）。



・・・(a)

〔カルボン酸ビニルエーテル付加物 b〕

下記の構造式 (b) で表されるマレイン酸シクロヘキシルジビニルエーテル付加物 (酸当量 254 g/mol、グリース状粘稠液体、重量平均分子量 2300、数平均分子量 1300)



〔実施例 1～14、比較例 1～3〕

上記準備した各成分を下記の表 1～表 4 に示す割合で配合し、3 本ロールを用いて室温 (25℃) で均質混合分散することにより一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を作製した。

表1

(重量部)

|   |   | 実 施 例 |       |       |       |       |       |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   |   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 液状エポキシ樹脂                                | a | 0.825 | 0.825 | 0.825 | 0.825 | 0.825 | 0.825 |
|   | b | 0.625 | 0.625 | 0.625 | 0.625 | 0.625 | 0.625 |
| 硬化剤                                     | a | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|   | b | 0.88  | 0.88  | 0.88  | 0.88  | 0.22  | 0.66  |
| N, N, N', N' -<br>4置換含フッ素芳香族<br>ジアミン化合物 |   | 1.55  | 0.78  | 2.85  | 1.55  | 1.55  | 1.55  |
| カルボン酸ビニル<br>エーテル付加物                     | a | 0.19  | 0.16  | 0.26  | 0.02  | 0.08  | 0.31  |
|   | b | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| プレポリマー                                  | a | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|   | b | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 無機質充填剤                                  |   | —     | —     | —     | —     | —     | —     |

表2

(重量部)

|   |   | 実 施 例 |       |       |       |       |       |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   |   | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| 液状エポキシ樹脂                                | a | 0.825 | 0.825 | 0.825 | 0.825 | 0.825 | 0.825 |
|   | b | 0.625 | 0.625 | 0.625 | 0.625 | 0.625 | 0.625 |
| 硬化剤                                     | a | —     | 0.64  | —     | —     | —     | —     |
|   | b | 0.88  | —     | 0.88  | 0.88  | 0.88  | 0.88  |
| N, N, N', N' -<br>4置換含フッ素芳香族<br>ジアミン化合物 |   | 1.55  | 1.39  | 1.55  | 1.55  | 0.78  | 2.85  |
| カルボン酸ビニル<br>エーテル付加物                     | a | 0.70  | 0.17  | 0.19  | —     | —     | —     |
|   | b | —     | —     | —     | 0.19  | 0.16  | 0.26  |
| プレポリマー                                  | a | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|   | b | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
| 無機質充填剤                                  |   | —     | —     | 4.07  | 4.07  | —     | —     |

表3

(重量部)

|   |   | 実 施 例 |       |
|---|---|-------|-------|
|   |   | 13    | 14    |
| 液状エポキシ樹脂                                | a | 0.413 | 0.825 |
|   | b | 0.625 | —     |
| 硬化剤                                     | a | —     | —     |
|   | b | —     | —     |
| N, N, N', N' -<br>4置換含フッ素芳香族<br>ジアミン化合物 |   | 1.394 | 1.553 |
| カルボン酸ビニル<br>エーテル付加物                     | a | 0.17  | 0.24  |
|   | b | —     | —     |
| プレポリマー                                  | a | 1.053 | —     |
|   | b | —     | 1.505 |
| 無機質充填剤                                  |   | —     | —     |

表4

(重量部)

|   |   | 比 較 例 |       |       |
|---|---|-------|-------|-------|
|   |   | 1     | 2     | 3     |
| 液状エポキシ樹脂                                | a | 0.825 | 0.825 | 0.825 |
|   | b | 0.625 | 0.625 | —     |
| 硬化剤                                     | a | —     | —     | —     |
|   | b | 0.88  | 0.88  | —     |
| N, N, N', N' -<br>4置換含フッ素芳香族<br>ジアミン化合物 |   | 1.55  | 1.55  | 1.553 |
| カルボン酸ビニル<br>エーテル付加物                     | a | —     | —     | —     |
|   | b | —     | —     | —     |
| プレポリマー                                  | a | —     | —     | —     |
|   | b | —     | —     | 1.505 |
| 無機質充填剤                                  |   | —     | 2.33  | —     |

このようにして得られた実施例および比較例の液状エポキシ樹脂組成物を用い、EMD型回転粘度計を用いて25℃での粘度を測定した後、針内径0.56mmのニードルがついたポリプロピレン製シリンジに充填した。

そして、直径が300μmの配線パッドが64個開口（基板側電極）した厚み1mmのFR-4ガラス・エポキシ製配線回路基板の半田パッド（基板側電極）を含む半導体素子設置面に、予め上記シリンジを用いて液状エポキシ樹脂組成物を塗布した。一方、直径200μmの半田バンプ電極を64個有するシリコンチップ（厚み370μm、大きさ10mm×10mm）を準備し、前記配線回路基板の基板側電極とフェースダウンのシリコンチップのバンプ電極とを位置合わせし、シリコンチップを配線回路基板に静置した。加熱ステージ上で60℃に加熱し、ついでこれを240℃で10秒間の条件で加熱リフロー炉を通して半田接合した。上記フリップチップと配線回路基板の隙間は210μmであった。その後、150℃で4時間硬化させて樹脂封止することにより電子部品装置を作製した。

硬化終了後、室温まで徐冷した後、導通検査により電氣的接続を調べた。その結果、電氣的接続が得られた場合を○、導通がとれなかった場合を×とした。

また、超音波探傷装置により、配線回路基板と半導体素子の空隙を充填・封止



した封止樹脂層のボイドの有無を観察した。そして、ボイドが観察されなかった場合を○、1～2個のボイドが観察された場合を△、それ以上のボイドの数が観察された場合を×として評価した。

このようにして得られた各電子部品装置を用いて、導通不良率およびリペアー性を下記に示す方法に従って測定・評価した。その結果を上記液状エポキシ樹脂組成物の特性測定とともに後記の表5～表8に示す。

#### 〔導通不良率〕

上記電子部品装置の樹脂封止直後の導通不良率を測定した。その後、冷熱試験装置を用いて、上記電子部品装置を $-30^{\circ}\text{C}/10\text{分} \leftrightarrow 125^{\circ}\text{C}/10\text{分}$ の温度サイクル試験を実施し、1000サイクル後の電氣的導通を調べ、上記ガラス・エポキシ製配線回路基板の銅配線パッド（基板側電極）の64個全部に対する接続信頼性試験を行い導通不良率（％）を算出した。

#### 〔リペアー性〕

上記導通不良率を測定した後、 $200^{\circ}\text{C}$ に加熱した熱盤上にて、上記電子部品装置からシリコンチップを剥離し、室温に戻したものの接続部に残存するエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に、N，N'-ジメチルホルムアミドとジエチレングリコールジメチルエーテルの等量混合溶剤を含ませた脱脂綿を静置し、室温（ $22^{\circ}\text{C}$ ）で1時間放置した。その後、この脱脂綿を取り除きメタノールでよく拭き、エポキシ樹脂組成物硬化体の剥離を行ない、剥離可能な電子部品装置は再度、配線回路基板のパッド部に半田ペーストの供給、そして、半田熔融後、上記と同様にしてシリコンチップを配線回路基板上に搭載して電氣的導通性を調べた。その後、上記と同様にして樹脂封止してリペアー（リワーク）性の評価を行った。

そして、エポキシ樹脂組成物硬化体が完全に剥離可能で、しかも電氣的接続が完全な場合を◎、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が完全な場合を○、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が不完全な場合

を△、エポキシ樹脂組成物硬化体がほとんど剥離できず、しかも電氣的接続が不完全な場合を×とした。

表5

|                      | 実 施 例 |    |    |    |    |    |
|----------------------|-------|----|----|----|----|----|
|                      | 1     | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  |
| 粘度(at25℃)<br>(dPa·s) | 52    | 55 | 52 | 53 | 54 | 48 |
| 導通不良率(%)             | 0     | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |
| ボイド                  | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  |
| 電氣的接続試験              | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  |
| リペアー性(22℃)           | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  |

表6

|                      | 実 施 例 |     |     |     |    |    |
|----------------------|-------|-----|-----|-----|----|----|
|                      | 7     | 8   | 9   | 10  | 11 | 12 |
| 粘度(at25℃)<br>(dPa·s) | 44    | 120 | 250 | 280 | 64 | 59 |
| 導通不良率(%)             | 0     | 0   | 0   | 0   | 0  | 0  |
| ボイド                  | ○     | ○   | ○   | ○   | ○  | ○  |
| 電氣的接続試験              | ○     | ○   | ○   | ○   | ○  | ○  |
| リペアー性(22℃)           | ○     | ○   | ○   | ○   | ○  | ○  |

表7

|                      | 実 施 例 |    |
|----------------------|-------|----|
|                      | 13    | 14 |
| 粘度(at25℃)<br>(dPa·s) | 75    | 68 |
| 導通不良率(%)             | 0     | 0  |
| ボイド                  | ○     | ○  |
| 電氣的接続試験              | ○     | ○  |
| リペアー性(22℃)           | ○     | ○  |

表8

|                      | 比 較 例 |      |      |
|----------------------|-------|------|------|
|                      | 1     | 2    | 3    |
| 粘度(at25℃)<br>(dPa·s) | 51    | 180  | 71   |
| 導通不良率(%)             | 100   | 100  | 100  |
| ボイド                  | ○     | ○    | ○    |
| 電氣的接続試験              | 試験不能  | 試験不能 | 試験不能 |
| リペアー性(22℃)           | ○     | ○    | ○    |

上記表5～表8の結果、全ての実施例の液状エポキシ樹脂組成物は、封止樹脂層にボイド発生やフラックス成分としてのカルボン酸ビニルエーテル付加物の作用により導通不良も無く、リペアー性にも優れていることが明らかである。また、低粘度と相まってボイドレス一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物として優れていることがわかる。

これに対して、比較例1品の液状エポキシ樹脂組成物は、リペアー性は良好であるものの、フラックス成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物が含有されていないため導通そのものがとれていなかった。また、他の比較例品も、同様に、フラックス成分が含有されていないため、導通そのものがとれていなかった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年12月25日出願の日本特許出願（特願2002-374735）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

以上のように、本発明は、回路基板と半導体素子との空隙が、液状エポキシ樹脂（A成分）と、硬化剤（B成分）と、N，N，N'，N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）とともに、カルボン酸ビニルエーテル付加物（D成分）を含有する液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層によって封止された電子部品装置である。上記液状エポキシ樹脂組成物は、フラックス成分である上記カルボン酸ビニルエーテル付加物（D成分）が配合されているため、半導体素子であるフリップチップと配線回路基板との電氣的接続とともに封止が同時に達成できることから、生産性に優れるようになる。しかも、硬化した後においても特定の有機溶剤によって室温で容易に溶媒和して膨潤する。その結果、硬化体の強度が著しく減少し、被着体（電極等）から容易に剥離することが可能となる。したがって、上記液状エポキシ樹脂組成物を用い樹脂封止して得られた電子部品装置は優れた生産性および接続信頼性を備えるとともに、電極間の位置ずれ等により接続不良が発生した場合でも、電子部品装置そのものを廃棄することなく優れたリペアー性を備えた電子部品装置を得ることができる。

上記N，N，N'，N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（C成分）として、前記特定の一般式（1）で表される化合物を用いると、迅速な膨潤性によるリペアーの容易性が発現できるという効果を奏し好ましい。

そして、硬化剤（B成分）として前記一般式（2）で表される含フッ素芳香族ジアミンを用い、これと液状エポキシ樹脂（A成分）とを反応させてなるプレポリマーを用いると、より一層の硬化速度の向上を図ることができるようになる。しかも、予め液状化から粘稠ペースト状化までの状態に形成できるため、配合時

の計量とその後の分散工程において煩雑な工程を必要とせず、容易に液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載され、上記回路基板と半導体素子との空隙が封止樹脂層によって封止されてなる電子部品装置であって、上記封止樹脂層が下記の（Ａ）～（Ｃ）成分とともに下記の（Ｄ）成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物によって形成されてなることを特徴とする電子部品装置。

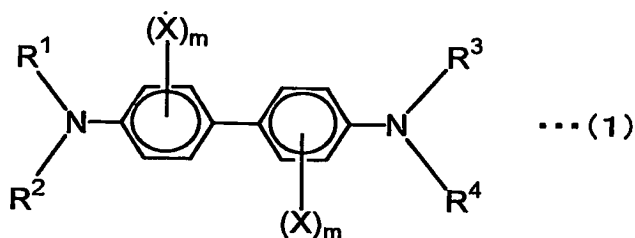
（Ａ）液状エポキシ樹脂。

（Ｂ）硬化剤。

（Ｃ） $N, N, N', N' - 4$  置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

（Ｄ）カルボン酸ビニルエーテル付加物。

2. 上記（Ｃ）成分である $N, N, N', N' - 4$  置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、下記の一般式（１）で表される化合物である請求の範囲第１項記載の電子部品装置。



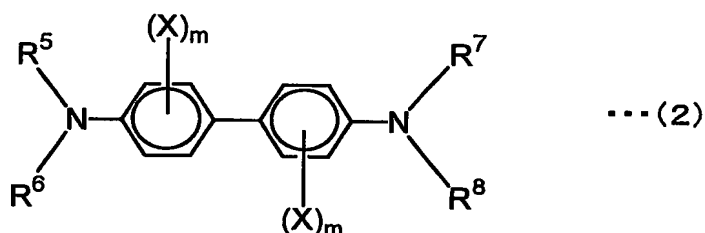
[式（１）中、 $X$ はフッ素および／または $C_nF_{2n+1}$ （ $n$ は１～１０の正数である。）である。 $m$ は１～４の整数である。 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。]

3. 上記（Ｃ）成分である $N, N, N', N' - 4$  置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、２，２' - ジトリフルオロメチル - ４，４' - ジアミノビフェ

ニルと、1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応生成物である請求の範囲第1項または第2項記載の電子部品装置。

4. 上記(C)成分であるN, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量が、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～70重量%、より好ましくは20～40重量%に設定されている請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載の電子部品装置。

5. 上記(B)成分である硬化剤が、下記の一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方である請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項に記載の電子部品装置。



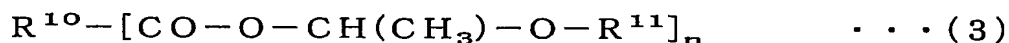
[式(2)中、Xはフッ素および/または $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  (nは1～10の正数である。)である。mは1～4の整数である。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は水素または一価の有機基であり、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ のうち少なくとも1個は水素である。]

6. 上記一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、(A)成分である液状エポキシ樹脂とを反応させてなるプレポリマーを含有する請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項に記載の電子部品装置。

7. 上記1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物が、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシ

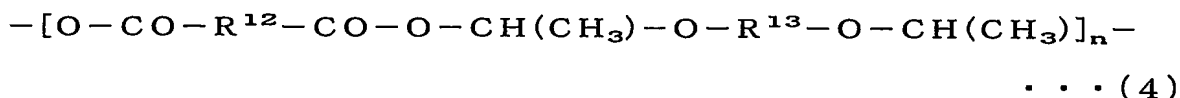
ルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイドおよび $\alpha$ -ピネンオキサイドからなる群から選ばれた少なくとも一つである請求の範囲第3項記載の電子部品装置。

8. 上記(D)成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物が、下記の一般式(3)で表されるカルボン酸モノビニルエーテル付加物である請求の範囲第1項記載の電子部品装置。



[式(3)中、 $R^{10}$ は1価以上の有機基で、 $R^{11}$ は1価以上の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 $n$ は正の整数である。]

9. 上記(D)成分であるカルボン酸ビニルエーテル付加物が、下記の一般式(4)で表される構造単位を主要部分とする多価カルボン酸多価ビニルエーテル付加物である請求の範囲第1項記載の電子部品装置。



[式(4)中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は2価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 $n$ は正の整数である。]

10. 上記(A)～(D)成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物中に、さらに無機質充填剤が含有されてなる請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項に記載の電子部品装置。

11. 上記無機質充填剤が、平均粒子径 $10\mu m$ 以下の球状シリカ粉末である請求の範囲第10項記載の電子部品装置。



図 1

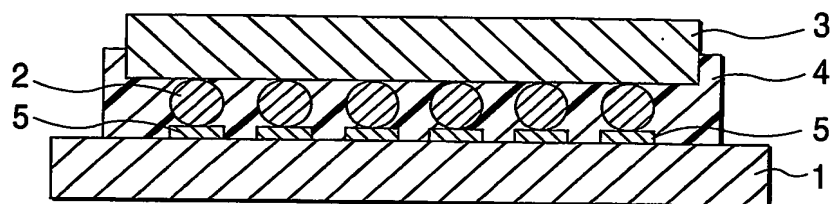


図 2

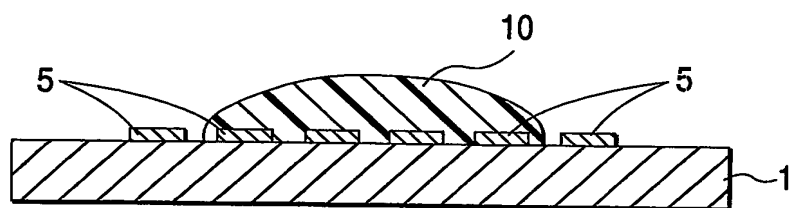
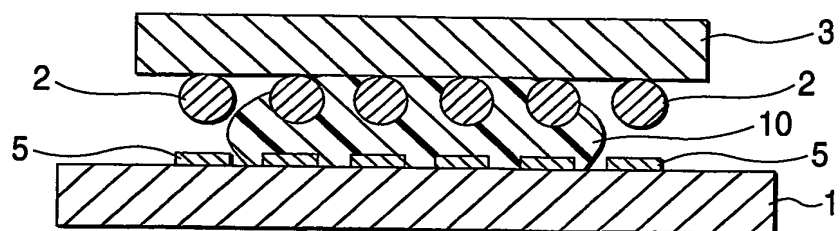


図 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16632

## 1A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/56, 23/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/56, 23/29, C08G59/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP 1233446 A (NITTO DENKO CORP.),<br>21 August, 2002 (21.08.02),<br>Par. No. [0007]<br>& JP 2002-241469 A<br>Par. Nos. [0004] to [0005]<br>& US 2002/0151106 A | 1-11                  |
| P, A      | JP 2003-119454 A (NEC Corp.),<br>23 April, 2003 (23.04.03),<br>Par. Nos. [0010] to [0064]; Fig. 1<br>(Family: none)  | 1-11                  |
| A         | JP 2002-60464 A (NEC Corp.),<br>26 February, 2002 (26.02.02),<br>Par. Nos. [0013] to [0064]; Fig. 1<br>(Family: none)  | 1-11                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 April, 2004 (03.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/56, 23/29

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/56, 23/29  
C08G 59/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | EP 1233446 A (NITTO DENKO CORP.), 2002. 08. 21, 第7段落<br>& JP 2002-241469 A, 第4-5段落<br>& US 2002/0151106 A | 1-11             |
| PA              | JP 2003-119454 A (日本電気株式会社), 2003. 04. 23,<br>第10-64段落, 第1図 (ファミリーなし)                                     | 1-11             |
| A               | JP 2002-60464 A (日本電気株式会社), 2002. 02. 26,<br>第13-64段落, 第1図 (ファミリーなし)                                      | 1-11             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 憲一郎

4R

3031

電話番号 03-3581-1101 内線 3469